

03500.017617

PATENT APPLICATION



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

HARUNOBU OGAKI ET AL.

Application No.: 10/671,674

Filed: September 29, 2003

For: PROCESS FOR PRODUCING
HALOGENATED AROMATIC
AMINE COMPOUND

)
:
Examiner: Not Yet Assigned
:
Group Art Unit: 1625
:
:
:
:
:
January 23, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:


In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are
certified copies of the following foreign applications:

JP 2002-291282, filed October 3, 2002; and

JP 2003-328076, filed September 19, 2003.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 402807v1

CF0 17617
US/as

A.N. 10/671,674

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 日

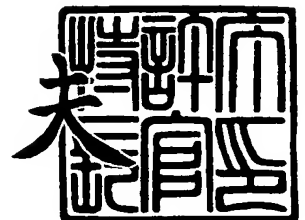
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 9 1 2 8 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 1 2 8 2]

出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号

出証特 2 0

5 6 6 2 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 4756033

【提出日】 平成14年10月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 5/06

【発明の名称】 ハロゲン化アミノビフェニル類の製造法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 大垣 晴信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 田中 孝和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 ▲高▼谷 格

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 中島 由香

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100065385
【弁理士】
【氏名又は名称】 山下 穰平
【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010700
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9703871

【プルーフの要否】 要

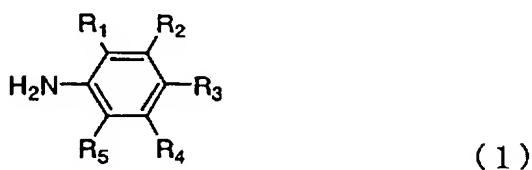
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化アミノビフェニル類の製造法

【特許請求の範囲】

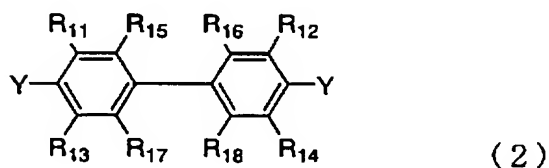
【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】



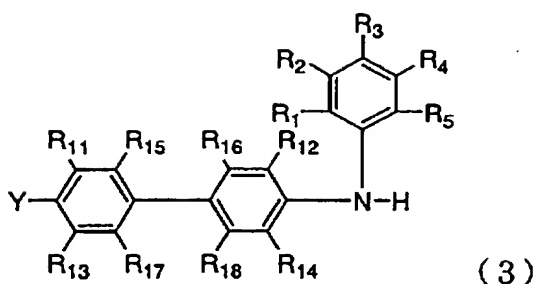
で示される置換基を有してもよい芳香族アミン（式中、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素、炭素数 1～8 よりなるアルキル基、炭素数 1～8 よりなるアルコキシ基、アリール基、アリールエーテル基、フッ素、炭素数 1～8 のフッ化アルキル基、アリールチオエーテル基、ピリジル基、N-（アルキル）₂基、N-（アリール）₂基を示す。）と、一般式 (2)

【化 2】



で示されるジハロゲン化ビフェニル類（式中、 $R_{11} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数 1～8 よりなるアルキル基、炭素数 1～8 よりなるアルコキシ基、アリール基、アリールエーテル基、炭素数 1～8 のフッ化アルキル基、アリールチオエーテル基、ピリジル基を示し、また、 $R_{15} \sim R_{16}$ 、および $R_{17} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に炭素原子、置換されてもよいアルキレン基、置換されてもよいアルキリデン基、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を介した結合により縮合多環構造あるいは複素環構造を形成してもよく、Yはヨウ素、臭素、塩素を示す。）を、金属触媒、強塩基の存在下、不活性な溶媒中で反応させることを含む、一般式 (3)

【化 3】



で示されることを特徴とするハロゲン化アミノビフェニル類（式中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 Y はそれぞれ一般式（1）および一般式（2）に対応する化学種を示す。）の製造法。

【請求項 2】 前記金属触媒が、少なくとも 1 種類のリン含有配位子を有するパラジウム、あるいはニッケルのいずれかである請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】 前記リン含有配位子が、少なくとも 1 つの環状炭化水素基を有している請求項 2 に記載の製造法。

【請求項 4】 前記環状炭化水素基が、置換基を有してもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、シクロペンタジエニル基のいずれかである請求項 3 に記載の製造法。

【請求項 5】 前記金属触媒が、パラジウムあるいはニッケル含有化合物と、少なくとも 1 種類のリン含有配位子から前記反応中に反応系内で製造される請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 6】 前記パラジウムあるいはニッケル含有化合物が、 $Pd(OAc)_2$ 、 $Pd(Ac)_2$ 、 $(CH_3CN)_2Pd(NO_2)Cl$ 、 $(C_{10}H_8N_2)_2PdCl_2$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 、 $PdCl_2$ 、 $Ni(OAc)_2$ 、 $Ni(Ac)_2$ 、 $(CH_3CN)_2Ni(NO_2)Cl$ 、 $(C_{10}H_8N_2)_2NiCl_2$ 、 $Ni_2(dba)_3$ 、および $NiCl_2$ からなる群から選ばれる請求項 5 に記載の製造法。

【請求項 7】 前記強塩基が、アルカリ金属アルコシド、アルカリ土類金属アルコシド、炭酸カリウム、およびリン酸三カリウムからなる群より選ばれる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造法。

【請求項 8】 前記一般式（2）で示されるジハロゲン化ビフェニル類、お

よび一般式(3)で示されるハロゲン化アミノビフェニル類を構成するハロゲン原子(式中のY)が臭素である請求項1～7のいずれかに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化アミノビフェニル類の製造法に関する。本発明の製造法により製造されるハロゲン化アミノビフェニル類は、医薬、農薬の中間体や、有機染料、顔料といった色素類の中間体、あるいは有機エレクトロルミネッセンス材料、電子写真における有機感光体の感光材料、有機導電体材料の中間体として有用である。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化アミノビフェニル類は、中心ビフェニルの両側に異なる置換基を結合させることができることから、医薬、農薬の中間体や、有機染料、顔料といった色素類の中間体、あるいは有機エレクトロルミネッセンス材料、電子写真における有機感光体の感光材料、有機導電体材料の中間体としての有用な化合物である。

【0003】

従来の合成方法でハロゲン化アミノビフェニル類を合成するに当たっては、アミノビフェニル化合物を直接ハロゲン化する反応や、ジハロゲン化ビフェニルとアミン類とを銅試薬存在下、高温で加熱するウルマン反応(非特許文献1)により合成されてきた。しかしながら、アミノビフェニル化合物を直接ハロゲン化する反応では、ハロゲンの置換位置の異なる異性体が存在し、目的とする化合物が効率的に得られないことや、ウルマン反応では、反応の選択性が得られないため、目的のハロゲン化アミノビフェニル化合物だけでなく、ジアミノビフェニルが同時に得られるため、目的物が効率的に得られず、効率的にハロゲン化アミノビフェニル化合物を製造する方法が求められていた。

【0004】

また、最近ではBuchwaldやHartwigらにより開発されたアリー

ルハライドとアミン類とをパラジウム触媒下に反応させ、効率よくアリールアミン類を合成する手法が開発されてきた（非特許文献2；非特許文献3；非特許文献4）。この反応をジハロゲン化ビフェニル類に応用した合成としては、特許文献1、特許文献2に記載されているが、いずれにおいてもジハロゲン化ビフェニルのすべてのハロゲン部分がアミノ化されており、ハロゲン化アミノビフェニルの合成例は示されていない。

【0005】**【特許文献1】**

特開平11-21349号公報

【特許文献2】

特開平11-322679号公報

【非特許文献1】

大有機化学、Vol. 16、52（1959）朝倉書店；有機化学講座3、66（1983）丸善

【非特許文献2】

Tetrahedron Letters、Vol. 36、No. 21、3609（1995）

【非特許文献3】

J. Am. Chem. Soc.、Vol. 120、9772（1998）

【非特許文献4】

J. Org. Chem.、61、1133（1996）

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

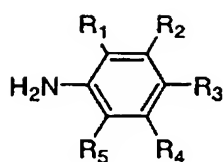
本発明の目的は、今までの製造法では困難であったハロゲン化アミノビフェニル類を高選択的かつ高収率で製造する方法を提供することである。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記課題の改善に鋭意検討した結果、本発明に至った。即ち、本発明は、金属触媒、強塩基の存在下、不活性な溶媒中、一般式（1）

【0008】

【化4】



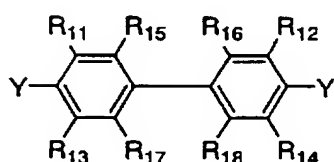
(1)

で示される置換基を有してもよい芳香族アミン（式中、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～8よりなるアルキル基、炭素数1～8よりなるアルコキシ基、アリール基、アリールエーテル基、フッ素、炭素数1～8のフッ化アルキル基、アリールチオエーテル基、ピリジル基、N-（アルキル）₂基、N-（アリール）₂基を示す。）

と、一般式（2）

【0009】

【化5】



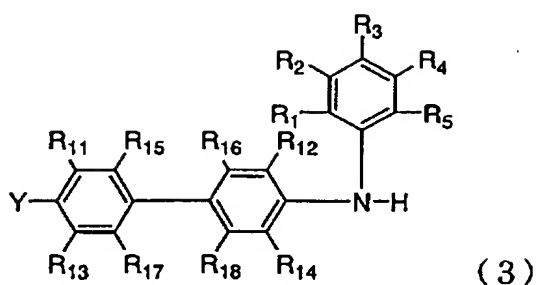
(2)

で示されるジハロゲン化ビフェニル類（式中、 $R_{11} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～8よりなるアルキル基、炭素数1～8よりなるアルコキシ基、アリール基、アリールエーテル基、炭素数1～8のフッ化アルキル基、アリールチオエーテル基、ピリジル基を示し、また、 $R_{15} \sim R_{16}$ 、および $R_{17} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に炭素原子、置換されてもよいアルキレン基、置換されてもよいアルキリデン基、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を介した結合により縮合多環構造あるいは複素環構造を形成してもよく、Yはヨウ素、臭素、塩素を示す。）

を、反応させることにより、一般式（3）

【0010】

【化 6】



で示されるハロゲン化アミノビフェニル類（式中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 Y はそれぞれ一般式（1）および一般式（2）に対応する化学種を示す。）

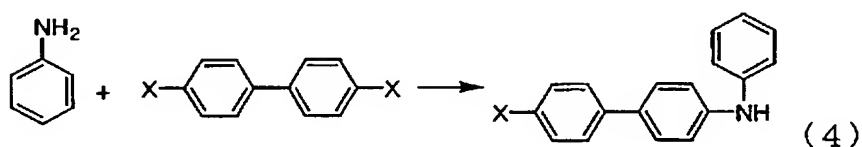
を製造する方法である。

【0011】

本発明の製造方法でハロゲン化アミノビフェニルの合成を行なった場合、下記反応式（4）

【0012】

【化 7】



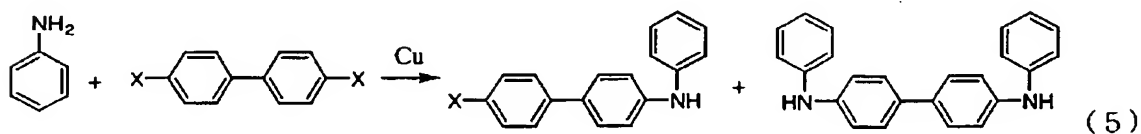
で示すように目的生成物が選択的に得られる。

【0013】

しかしながら、同反応をウルマン法で行なった場合、下記反応式（5）

【0014】

【化 8】



で示すように、目的生成物だけでなく、ビフェニルの両側がアミノ化された生成物が副生成物として得られる。

【0015】

ウルマン法でビフェニルの両側がアミノ化された生成物が得られる理由に関し

ては詳細には解明していないが、ウルマン反応が高温（約摂氏200度）を必要とするため、反応の選択性が低下しているためであると考えられる。

【0016】

また、BuchwaldやHartwigらにより開発されたパラジウム触媒によるアリールアミン類を合成する手法で特許文献1、特許文献2に記載されているトリ（*t*-ブチル）ホスフィンを使用して、同様の反応を行なうと、目的物生成物だけでなく、ビフェニルの両側がアミノ化された生成物が副生成物として得られる。理由に関しては詳細には解明されていないが、パラジウム触媒とトリ（*t*-ブチル）ホスフィンより生成する有機金属触媒の反応性が高いために、反応の選択性が低下し、結果としてビフェニルの両側がアミノ化された生成物が得られるものと考えられる。

【0017】

本発明における芳香族アミンとジハロゲン化ビフェニルとを、金属触媒ーリン上に少なくとも1つの芳香族基を有する金属触媒ーリンと強塩基の存在下で反応させることでハロゲン化アミノビフェニルを製造する方法で発現する高選択性については、詳細には解明されていないが、以下の理由が挙げられる。本発明における製造法では、反応温度がウルマン法で行なうほどの高温を必要としないため、反応の選択性を低下させない。また、BuchwaldやHartwigらにより開発された合成法は、金属触媒に電荷を供給する配位子が必要とされるが、配位子から金属への電荷の流入が大きく、金属触媒の電荷密度が高まると、触媒サイクルの最初のステップに当たる芳香族炭素ーハロゲン結合の金属に対する酸化的付加反応が、芳香族上に電子供与基が存在する場合抑制されることが考えられる。ジハロゲン化ビフェニルの片側がアミノ化された段階で、もう一方のハロゲンー炭素間の電荷密度が高くなり、両側ともアミノ化されることが阻害され、片側のみのアミノ化といった選択性が発現しているものと思われる。しかしながら、金属触媒の配位子としてリン上のすべてがアルキル基で置換されたトリアルキルホスフィンを使用すると、中心金属への電荷の流入が大きいため、反応速度が極めて速くなり、選択性の低下が引き起こされているものと考えられる。

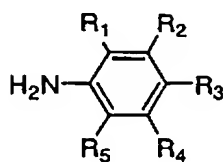
【0018】

【発明の実施の形態】

本発明における芳香族アミン（式中、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素、炭素数 1～8 よりなるアルキル基、炭素数 1～8 よりなるアルコキシ基、アリール基、アリールエーテル基、フッ素、炭素数 1～8 のフッ化アルキル基、アリールチオエーテル基、ピリジル基、N-（アルキル）₂基、N-（アリール）₂基を示す。）

【0019】

【化 9】

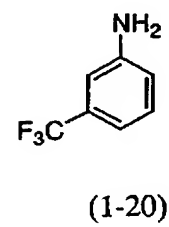
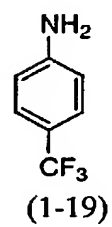
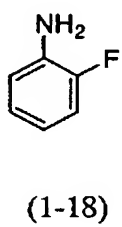
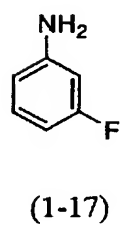
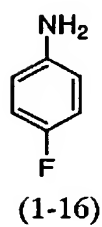
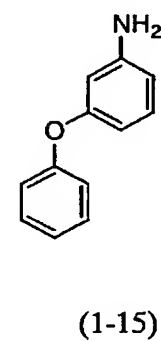
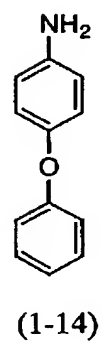
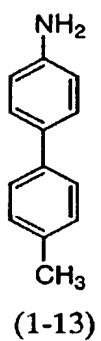
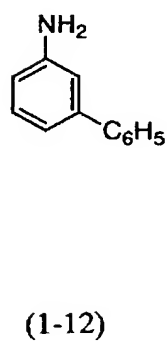
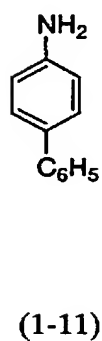
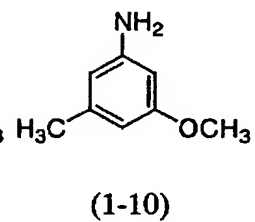
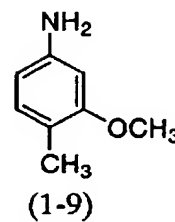
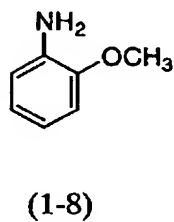
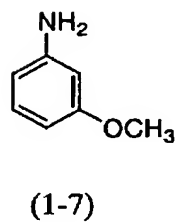
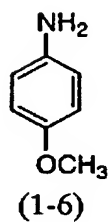
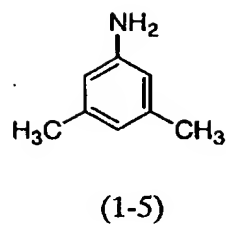
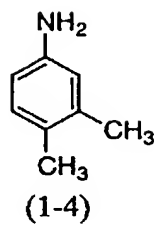
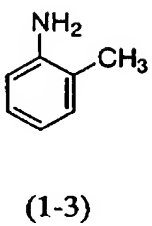
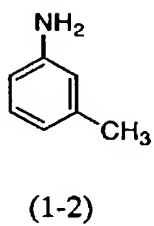
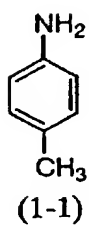


(1)

の具体的構造例を示すが、特にこれらの構造には限定されない。

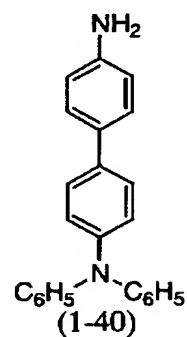
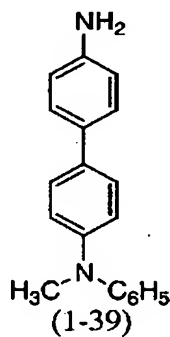
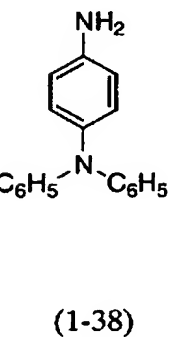
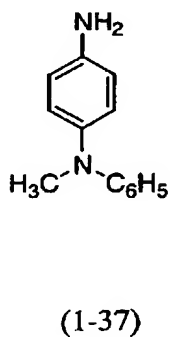
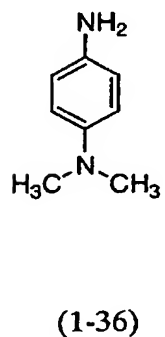
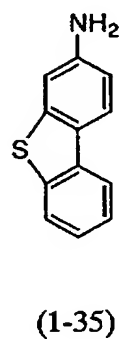
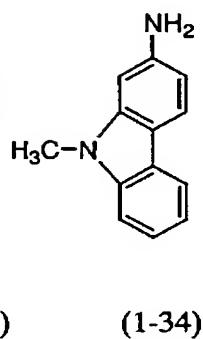
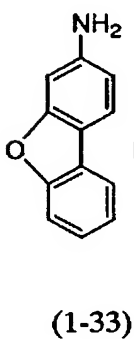
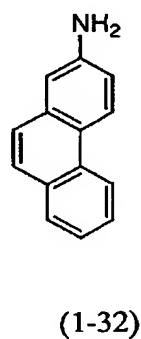
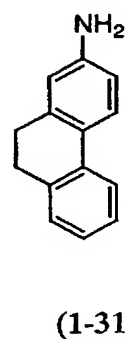
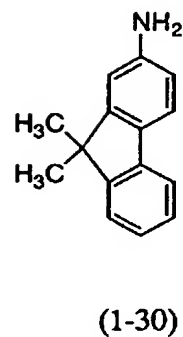
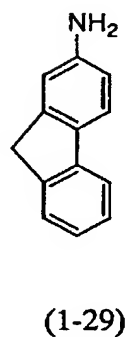
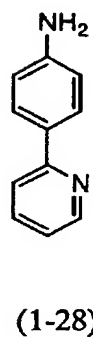
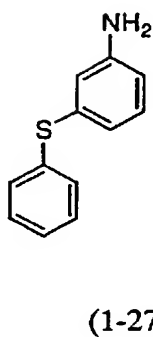
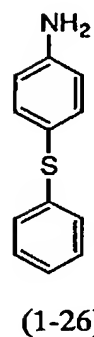
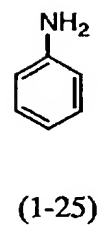
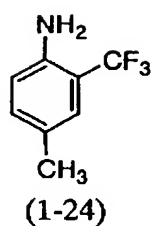
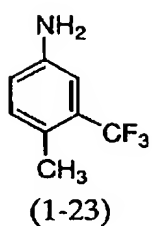
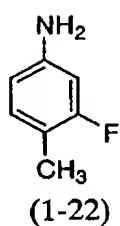
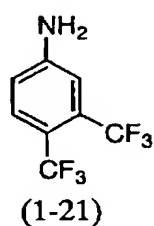
【0020】

【表 1】



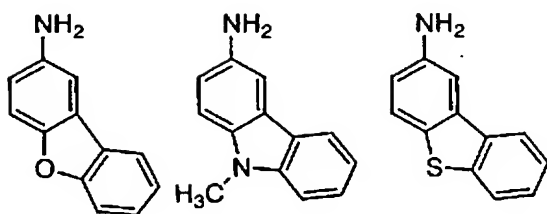
【0021】

【表 2】



【 0 0 2 2 】

【表 3】



(1-41)

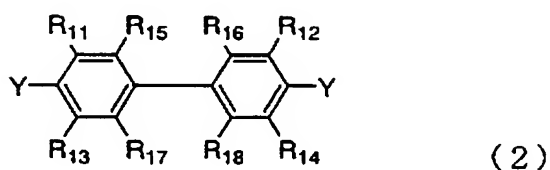
(1-42)

(1-43)

次に、ジハロゲン化ビフェニル類（式中、 $R_{11} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ～ 8 よりなるアルキル基、炭素数 1 ～ 8 よりなるアルコキシ基、アリール基、アリールエーテル基、炭素数 1 ～ 8 のフッ化アルキル基、アリールチオエーテル基、ピリジル基を示し、また、 $R_{15} \sim R_{16}$ 、および $R_{17} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に炭素原子、置換されてもよいアルキレン基、置換されてもよいアルキリデン基、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を介した結合により縮合多環構造あるいは複素環構造を形成してもよく、 Y はヨウ素、臭素、塩素を示す。）

【0023】

【化 10】

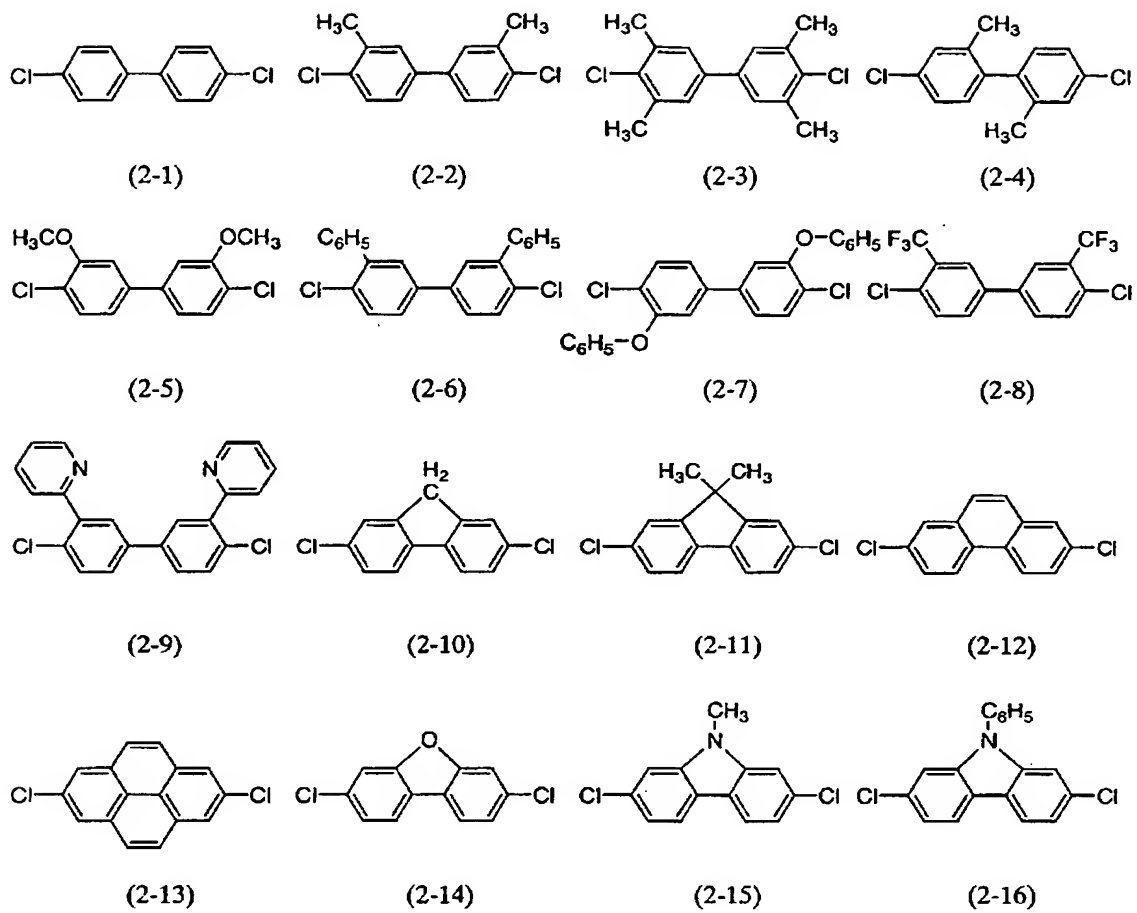


(2)

の具体的な構造例を示すが特に限定されない。

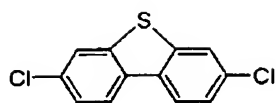
【0024】

【表 4】

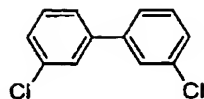


【 0 0 2 5 】

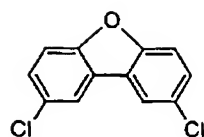
【表 5】



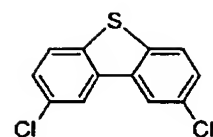
(2-17)



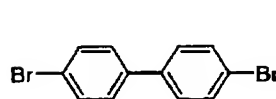
(2-18)



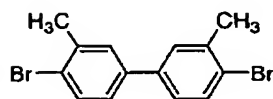
(2-19)



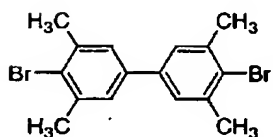
(2-20)



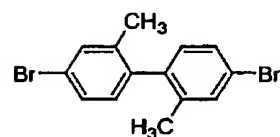
(2-21)



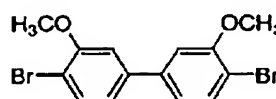
(2-22)



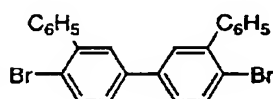
(2-23)



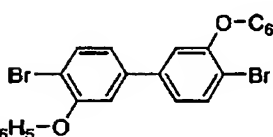
(2-24)



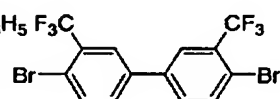
(2-25)



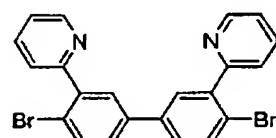
(2-26)



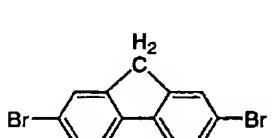
(2-27)



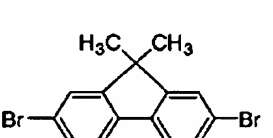
(2-28)



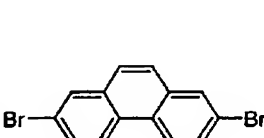
(2-29)



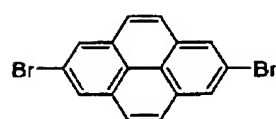
(2-30)



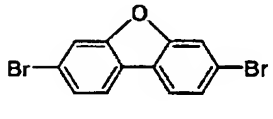
(2-31)



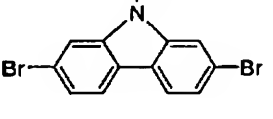
(2-32)



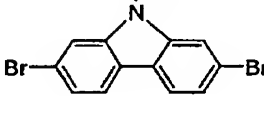
(2-33)



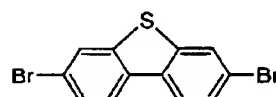
(2-34)



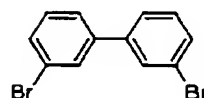
(2-35)



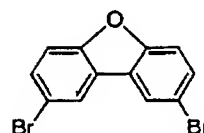
(2-36)



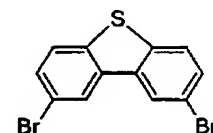
(2-37)



(2-38)



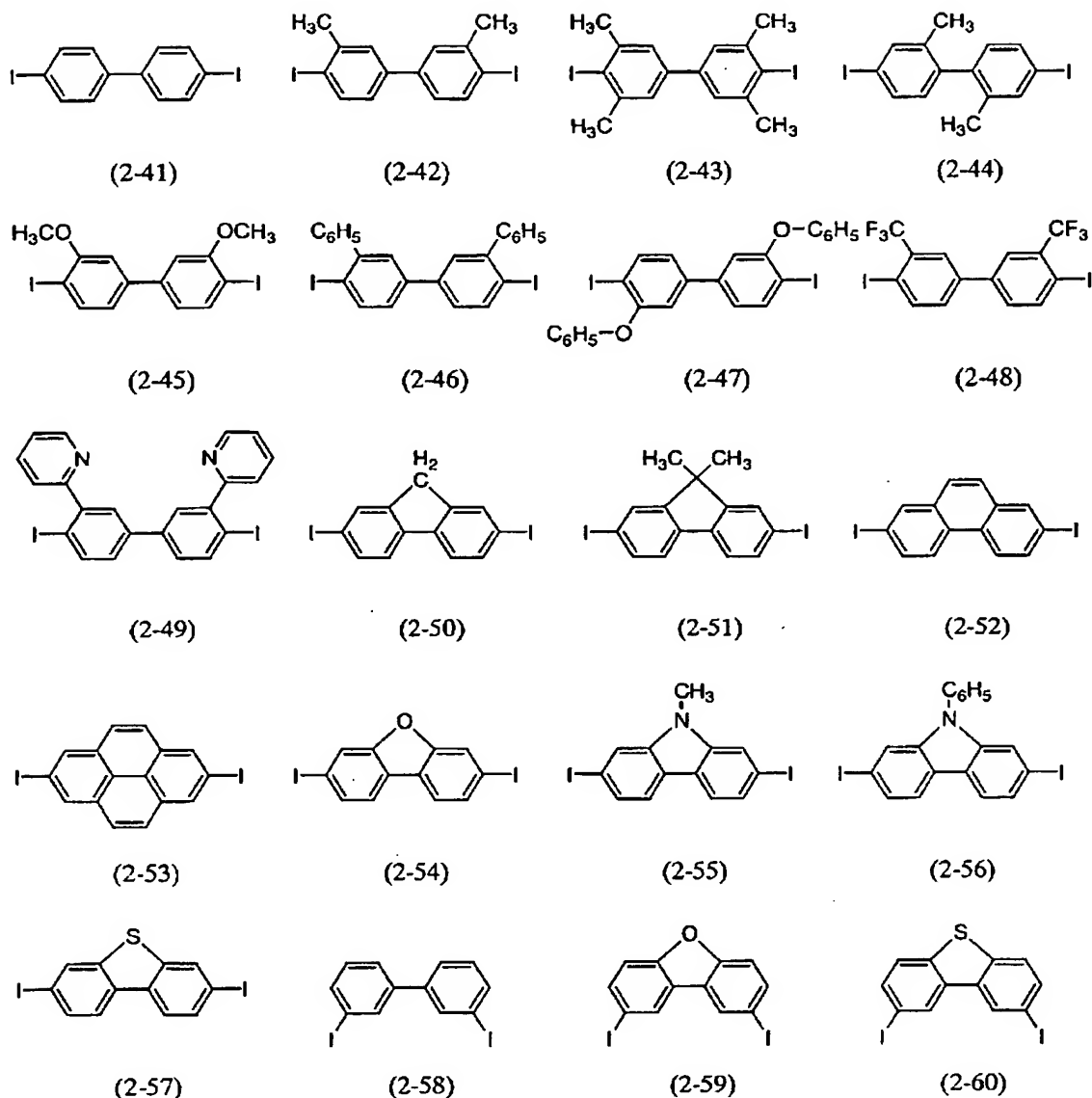
(2-39)



(2-40)

【0026】

【表 6】



ジハロゲン化ビフェニル類の使用量は一般式(1)で示される化合物に対し、1.0～1.2倍モルであることが好ましく、さらに使用量が一般式(1)で示される化合物に対し、1.0～1.1倍モルであることがより好ましい。

【0027】

本発明における金属触媒は、中心となる金属原子がパラジウムあるいはニッケルより構成される。また、金属としてはパラジウムが好ましい。

【0028】

合成反応に作用する金属触媒は、反応系外でリン含有配位子と金属よりすでに

調製される場合、あるいは反応系中に金属とリン含有配位子とを共存させる方法で触媒作用を有する金属触媒を発生させる場合のいずれの場合でもよい。後者の場合、パラジウムあるいはニッケル含有化合物が、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Pd}(\text{NO}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 PdCl_2 、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{Acac})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Ni}(\text{NO}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NiCl}_2$ 、 $\text{Ni}_2(\text{dba})_3$ 、および NiCl_2 からなる群より選ばれる。

【0029】

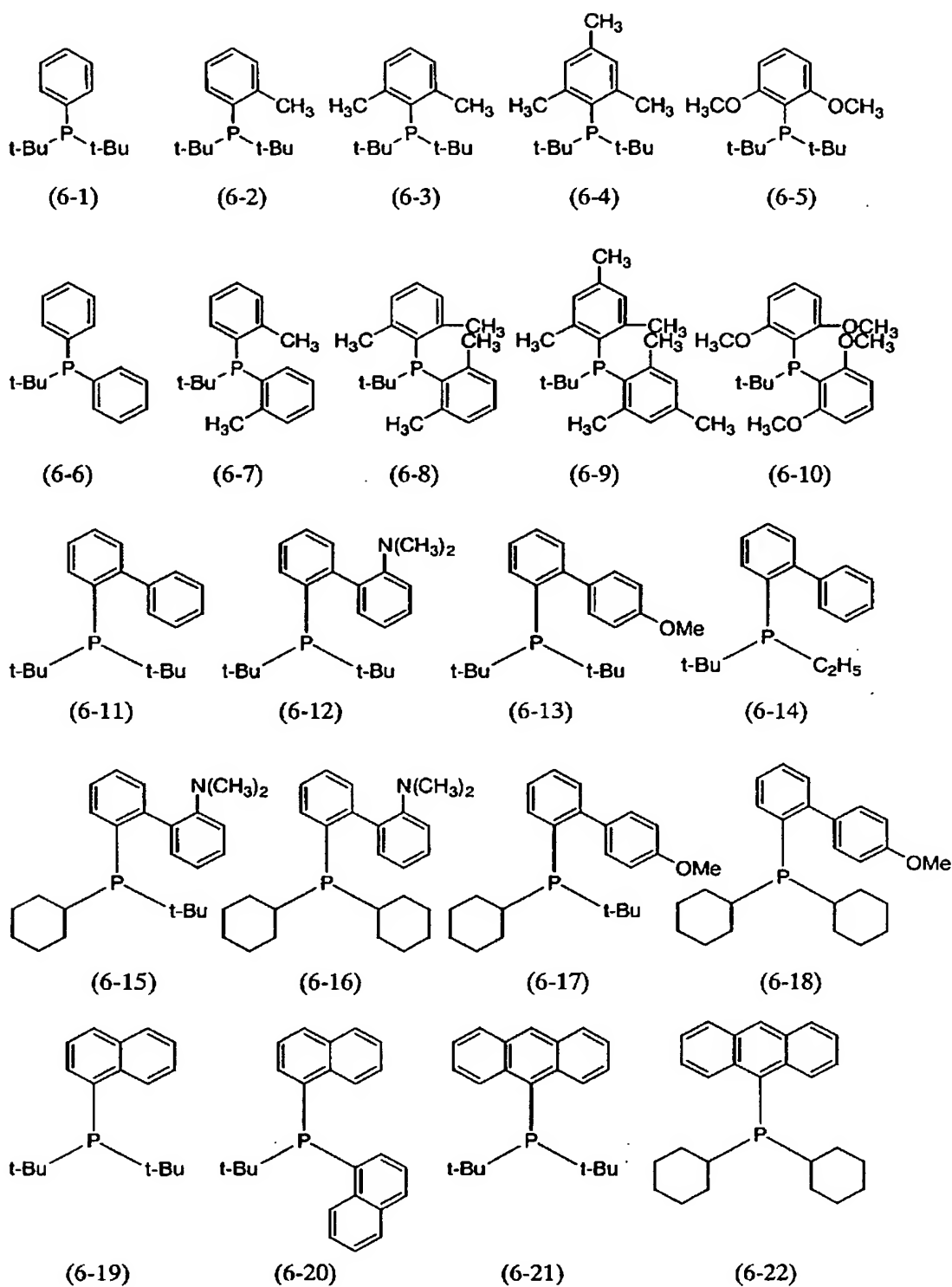
金属触媒の使用量は、特に限定されないが、一般式(1)で示される化合物に対し、金属触媒の換算量で0.0001～0.1モル%であり、より好ましくは金属触媒の換算量で0.002～0.08モル%である。

【0030】

また、本発明の製造法におけるリン含有配位子としては、リン上の置換基に少なくとも1つの環状炭化水素基を有している。環状炭化水素基としてはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、シクロペンタジエニル基が好ましい。次にリン含有配位子の具体的な構造例を示すが、特に限定されない。

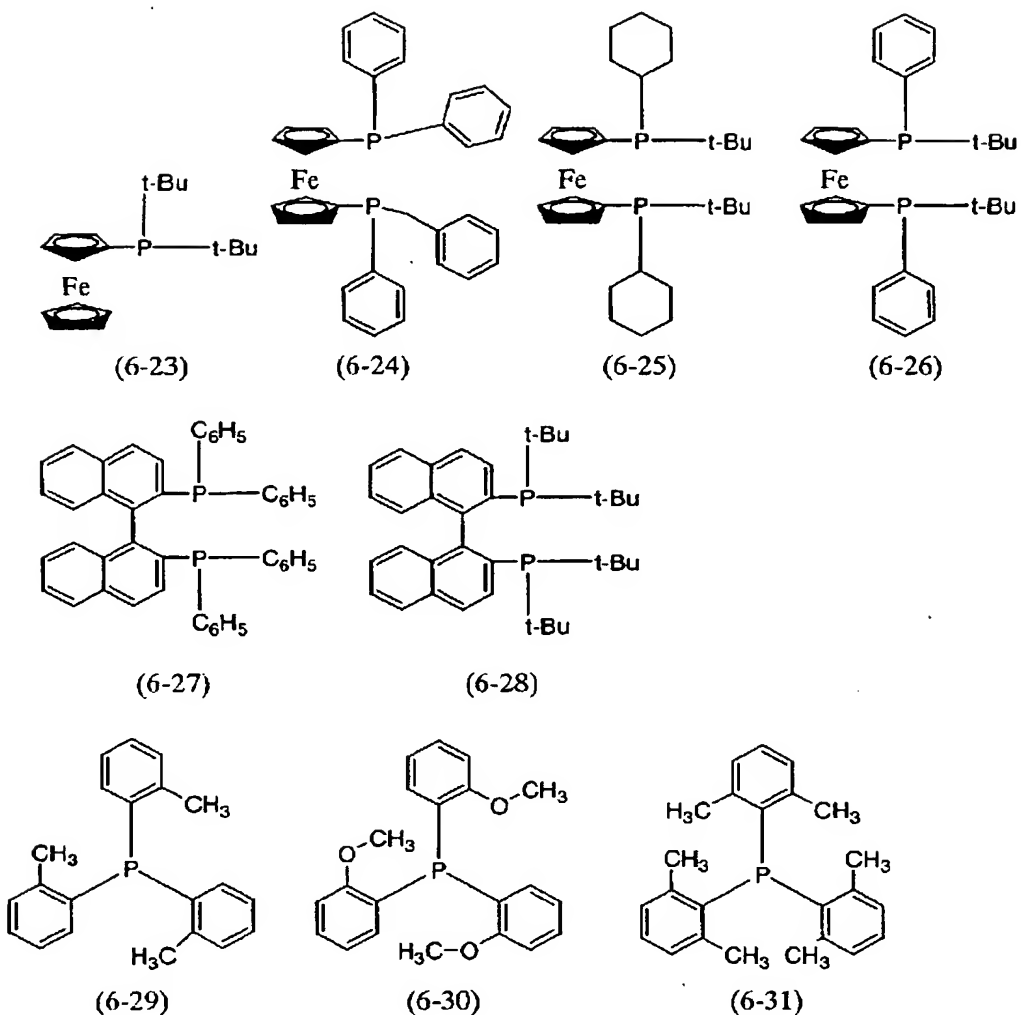
【0031】

【表 7】



【 0 0 3 2 】

【表 8】



リン化合物の使用量に関しては特に限定されないが、好ましくは触媒中の金属に対し、0.5～10倍モルであり、より好ましくは触媒中の金属に対し、0.8～5倍モルである。

【0033】

本発明で使用される強塩基としては、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、炭酸カリウム、およびリン酸三カリウムからなる群より選ばれる。アルカリ金属アルコキシドの例としては、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムイソプロポキシド、リチウムターシャリーブトキシド、ナトリ

ウムターシャリーブトキシド、カリウムターシャリーブトキシドなどが挙げられる。アルカリ土類金属アルコキシドの例としては、マグネシウムジ（メトキシド）、マグネシウムジ（エトキシド）、マグネシウムジ（イソプロポキシド）、マグネシウムジ（カリウムターシャリーブトキシド）などが挙げられる。

【0034】

本発明で使用される溶媒としては、ハロゲン溶剤以外の不活性な溶剤であれば特に限定されないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒やモノグライム、ジグライム、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤が好ましい。

【0035】

本発明は、常圧下、空气中で製造することができるが、場合によっては、窒素あるいはアルゴンといった不活性ガス下で製造を行なってもよい。また、場合によっては加圧下での反応も可能である。製造時の反応温度は、50℃～200℃の間で行なわれるが、選択性の観点から150℃以下が好ましい。反応時間は、製造に用いている原料の種類や使用量、使用している金属触媒の種類や使用量、使用しているリン含有配位子の種類や使用量、使用している強塩基の種類や使用量、溶剤の種類、反応温度などによって異なるが、数分から120時間の範囲から選択すればよい。反応の選択性の観点から、極力反応時間は短い方が好ましい。

【0036】

反応終了後、常法により処理することにより目的の化合物を得ることができる。

【0037】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0038】

実施例 1

ジムロー型冷却管、温度計、攪拌子を装着した内容積200mlの3口フラスコに、芳香族アミンとしてアニリン（1-25）4.65g（0.05モル）、

ジハロゲン化ビフェニルとして1-ブロモ-4-(4-ブロモフェニル)ベンゼン(2-21) 15.6 g (0.05モル)、金属触媒としてPd(OAc)₂ 0.112 g (0.0005モル)、リン含有配位子(6-11) 0.60 g (金属に対し4倍モル)、強塩基としてナトリウムターシャリーブトキシド5.6 g (0.07モル)、内部標準としてターフェニル100 mg、溶媒としてトルエン90 mlを加えた。その後、オイルバスにて溶媒のトルエンが還流を続ける温度に加熱し、3時間攪拌、反応させた後、室温まで放冷した。室温まで冷却した後、塩酸水で中性にし、有機層をガスクロマトグラフィーで定量分析した。結果を表9に示す。

【0039】

実施例2～3

実施例1において、表9に示すように芳香族アミン、ジハロゲン化ビフェニル、金属触媒、リン含有配位子を変えて反応および定量分析を行った。結果を表9に示す。

【0040】

実施例4～6

実施例1において、表9に示すように、芳香族アミン、ジハロゲン化ビフェニル、金属触媒、リン含有配位子、および反応溶媒を1,4-ジオキサンに変えて反応および定量分析を行った。結果を表9に示す。

【0041】

実施例7～8

実施例1において、表9に示すように芳香族アミン、ジハロゲン化ビフェニル、金属触媒としてニッケル化合物、リン含有配位子、および反応溶媒をジグライムに変えて反応および定量分析を行った。結果を表9に示す。

【0042】

比較例1

冷却管、温度計、攪拌子を装着した内容積200 mlの3口フラスコに、芳香族アミンとしてアニリン(1-25) 4.65 g (0.05モル)、ジハロゲン化ビフェニルとして1-ヨード-4-(4-ヨードフェニル)ベンゼン(2-4

1) 20.3 g (0.05 モル)、銅粉 9.6 g (0.15 モル)、内部標準としてターフェニル 100 mg、溶媒として *o*-ジクロロベンゼン 90 ml を加えた。その後、オイルバスにて 200℃ に加熱し、6 時間攪拌、反応させた後、室温まで放冷した。室温まで冷却した後、有機層をガスクロマトグラフィーで定量分析した。結果を表 9 に示す。

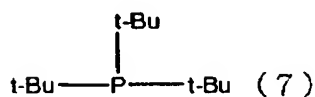
【0043】

比較例 2

ジムロー型冷却管、温度計、攪拌子を装着した内容積 200 ml の 3 口フラスコに、芳香族アミンとしてアニリン (1-25) 4.65 g (0.05 モル)、ジハロゲン化ビフェニルとして 1-ブロモ-4-(4-ブロモフェニル)ベンゼン (2-21) 15.6 g (0.05 モル)、金属触媒として Pd(OAc)₂ 0.112 g (0.0005 モル)、リン含有配位子として下記構造式に示すトリ(ターシャルブチル)ホスフィン (7) 0.4 g (金属に対し 4 倍モル)、強塩基としてナトリウムターシャリーブトキシド 5.6 g (0.07 モル)、内部標準としてターフェニル 100 mg、溶媒としてトルエン 90 ml を加えた。その後、オイルバスにて溶媒のトルエンが還流を続ける温度に加熱し、3 時間攪拌、反応させた後、室温まで放冷した。室温まで冷却した後、塩酸水で中性にし、有機層をガスクロマトグラフィーで定量分析した。結果を表 9 に示す。

【0044】

【化 11】



【0045】

【表 9】

	芳香族アミン	ジハロゲン化 ビフェニル	金属触媒	リン含有 配位子	強塩基	収率
実施例 1	1-25	2-21	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	6-11	NaO^tBu	83%
実施例 2	1-1	2-51	PdCl_2	6-10	NaO^tBu	74%
実施例 3	1-4	2-23	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	6-31	NaO^tBu	78%
実施例 4	1-4	2-21	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	6-24	NaO^tBu	94%
実施例 5	1-19	2-31	PdCl_2	6-25	NaO^tBu	92%
実施例 6	1-6	2-41	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	6-23	NaO^tBu	84%
実施例 7	1-4	2-41	NiCl_3	6-24	NaO^tBu	78%
実施例 8	1-1	2-41	NiCl_3	6-26	NaO^tBu	72%
比較例 1	1-25	2-41	銅粉	—	—	59%
比較例 2	1-25	2-41	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	7	NaO^tBu	53%

実施例ではいずれの場合もハロゲン化アミノビフェニルが収率よく得られている。しかしながら、従来の比較例 1（ウルマン法）や、リン含有配位子としてトリ（ターシャリーブチル）ホスフィンを使用した場合は反応の選択性が低下し、目的物の収率が低下している。

【0046】

以上より、医薬、農薬の中間体や、有機染料、顔料といった色素類の中間体、あるいは有機エレクトロルミネッセンス材料、電子写真における有機感光体の感光材料、有機導電体材料の中間体として有用なハロゲン化アミノビフェニルの合成法として本発明の有用性が示されている。

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、アミンとジハロゲン化ビフェニルより、金属触媒、リン含有配位子、強塩基を使用することにより、今まで製造困難であったハロゲン化アミノビフェニルの高選択的かつ高収率で製造する製造法を提供することが可能である。

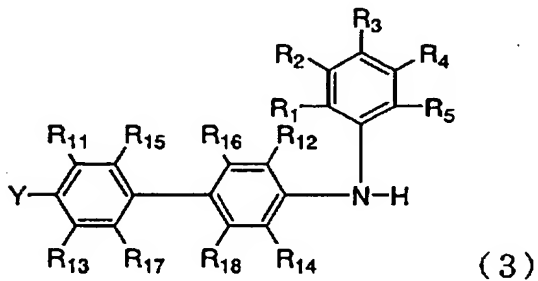
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン化アミノビフェニル類を高選択的かつ高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 金属触媒、強塩基の存在下に、不活性な溶媒中、芳香族アミンとジハロゲン化ビフェニル類とを反応させる。該金属触媒は、少なくとも１種類のリン含有配位子を有するパラジウム、あるいはニッケルのいずれかであるか、パラジウムあるいはニッケル含有化合物と、少なくとも１種類のリン含有配位子から前記反応中に反応系内で製造される。該強塩基は、アルカリ金属アルコシド、アルカリ土類金属アルコシド、炭酸カリウム、およびリン酸三カリウムからなる群より選ばれる。

【化１】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 1 2 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社